



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0022006
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 04월 08일
Date of Application APR 08, 2003

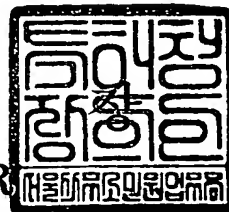
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체 외 1명
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc., et al.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.08
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물
【발명의 영문명칭】	Photoresist Polymer Remover Composition
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【출원인】	
【명칭】	주식회사 동진세미켄
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【대리인】	
【성명】	황의인
【대리인코드】	9-1998-000660-7
【포괄위임등록번호】	2003-017010-4
【포괄위임등록번호】	2003-021674-1
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	2003-017011-1
【포괄위임등록번호】	2003-021675-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박성환
【성명의 영문표기】	PARK, Seong Hwan
【주민등록번호】	640117-1006620
【우편번호】	361-300
【주소】	충청북도 청주시 흥덕구 봉명동 동양도자기아파트 501호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이창환
 【성명의 영문표기】 LEE, Chang Hwan
 【주민등록번호】 690715-1709717
 【우편번호】 701-775
 【주소】 대구광역시 동구 효목1동 55 진로이스트타운 103동 503호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 조삼영
 【성명의 영문표기】 CHO, Sam Young
 【주민등록번호】 740826-1648311
 【우편번호】 425-820
 【주소】 경기도 안산시 부곡동 656-2번지
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김위용
 【성명의 영문표기】 KIM, Wy Yong
 【주민등록번호】 760616-1030611
 【우편번호】 136-826
 【주소】 서울특별시 성북구 장위3동 118-10 동덕빌라 가동 402호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤석일
 【성명의 영문표기】 YOON, Suk Il
 【주민등록번호】 730513-1030314
 【우편번호】 445-922
 【주소】 경기도 화성시 향남면 상신리 613-4
 【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 황의인 (인) 대리인
 이정훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
 【가산출원료】 2 면 2,000 원



1020030022006

출력 일자: 2003/10/14

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	31,000	원		
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 반도체 제조공정 중의 건식 식각 또는 에칭 공정 후 포토레지스트 폴리머를 제거하기 위한 세정제 조성물에 관한 것으로, (a) 황산 5~15 중량%, (b) 과산화수소 1~5 중량% 또는 오존 0.0001~0.05 중량%, (c) 초산 0.1~5 중량%, (d) 암모늄 플로라이드 0.0001~0.5 중량% 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 본 발명의 세정제 조성물은, 건식 식각 및 에칭 공정 중 포토레지스트가 식각 및 에칭 가스와 반응하여 하부 금속막질 및 기타 막질에 생성된 측벽 및 바닥부 레지스트 폴리머를 단시간 내에 용이하게 제거할 수 있으며, 특히 알루미늄, 알루미늄 합금 또는 텅스텐 등의 하부 금속막질에서 측벽 및 바닥부 레지스트 폴리머를 제거하는데 유용할 뿐만 아니라, 포토레지스트 폴리머 제거시에 하부 금속막질에 대한 부식을 최소화 할 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】**【발명의 명칭】**

포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물(Photoresist Polymer Remover Composition)

【도면의 간단한 설명】

도 1은 티타늄 나이트라이드, 알루미늄, 티타늄이 차례로 적층되어 있는 기판 위에 포토레지스트를 도포하고 패터를 형성한 후 건식 식각 공정을 진행하고 에싱 공정을 진행한 상태의 패터를 나타낸 주사전자현미경 (SEM) 사진.

도 2는 본 발명의 실시예 1의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 사용하여 상온에서 포토레지스트 폴리머 제거 성능 시험을 한 결과를 나타내는 SEM 사진.

도 3은 비교예 2의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 사용하여 상온에서 포토레지스트 폴리머 제거 성능 시험을 한 결과를 나타내는 SEM 사진.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 사용하여 상온에서 금속막질 부식성 시험을 한 결과를 나타내는 SEM 사진.

도 5는 비교예 1의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 사용하여 상온에서 금속막질 부식성 시험을 한 결과를 나타내는 SEM 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 고집적회로, 초고집적회로 등의 반도체 소자류를 제조하기 위한 포토레지스트 패터 형성 공정 중에서, 식각 (etching) 공정 및 에싱 (ashing) 공정 중에 생기는 포토레지스

트 잔류물 등을 효과적으로 제거할 수 있는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물에 관한 것이다.

<7> 일반적으로 반도체 소자의 제조공정은 반도체 기판 상에 형성된 도전층 위에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 패턴을 마스크로 이용하여 상기 패턴에 의하여 덮이지 않은 부위의 도전층을 식각하여 제거함으로써 도전층 패턴을 형성하는 리소그래피 공정을 수십회 반복한다. 상기 마스크로 이용된 포토레지스트 패턴은 상기 도전층 패턴 형성공정 이후의 스트립 공정에서 포토레지스트 리무버에 의해 도전층 위에서 제거되어야 한다. 그런데, 최근 초고집적화로 반도체 제조공정에 있어서는 도전층 패턴을 형성하기 위한 식각 공정이 주로 건식 식각 (dry etching) 공정으로 이루어지고, 이 과정에서 포토레지스트의 물성이 변질되어 이후의 스트립 공정에서 포토레지스트를 제거하는 것이 어려워지고 있다.

<8> 건식 식각 공정은 혼합산의 액상 조성물을 이용한 습식 식각 공정을 대체하는 것으로서 플라즈마 식각 가스와 도전층 막 사이에서 이루어지는 기상-고상 반응을 이용하여 식각 공정을 수행한다. 건식 식각은 제어가 용이하고 샤프한 패턴을 얻을 수 있어 최근 식각 공정의 주류를 이루고 있다. 그러나, 건식 식각 공정 중에 포토레지스트 표면에서 플라즈마 식각 가스에 포함된 이온 및 라디칼이 상기 포토레지스트 막과 복잡한 화학반응을 일으켜서 포토레지스트가 급속히 경화되고, 퍼핑 (puffing) 현상이 발생하여 포토레지스트 잔사가 발생함으로써 포토레지스트의 제거가 곤란하게 된다. 특히 알루미늄, 알루미늄 합금 및 티타늄 나이트라이드와 같은 금속 도전층의 건식 식각의 경우 측벽부의 레지스트 폴리머가 화학적으로 변질 경화되어 스트립 공정에 있어서 각종 리무버를 사용하여도 제거하기가 어렵다.

- <9> 종래 습식 식각 공정에 사용되는 리무버로는 유기아민류 화합물과 각종 유기 용제를 혼합하여 이루어지는 리무버 조성물이 있으며, 특히 상기 유기아민 화합물 중에서 모노에탄올아민을 필수 성분으로 포함하는 리무버 조성물이 널리 사용되고 있다.
- <10> 그러나, 최근의 반도체 디바이스 제조 공정에서는 실리콘 웨이퍼를 비롯한 각종 기판을 110~140 ℃의 고온으로 처리하는 등 과격한 조건하에서 사용하므로 상기 리무버는 고온으로 베이크 처리된 포토레지스트에 대해서는 제거 능력이 충분하지 못하다. 상기 고온으로 베이크 처리된 포토레지스트를 제거하기 위한 조성물로는 물, 하이드록실아민류, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 리무버 조성물들이 개발되고 있다.
- <11> 그러나, 상기 리무버 조성물 역시 초고집적회로 제조에 사용되는 건식 식각 또는 에싱 공정에서 플라즈마 가스에 노출되어 화학적으로 변질 경화된 측벽 레지스트 폴리머를 충분히 제거하지 못한다는 사실이 밝혀지면서, 이를 해결할 수 있는 포토레지스트 리무버의 개발이 요청되고 있다.
- <12> 한편, 통상적으로 에싱 처리를 하는 반도체 웨이퍼는 200 ℃ 이상의 고온으로 가열 처리한다. 이때, 포토레지스트 내부에 잔존하는 용제가 기화되어 배출되어야 하는데, 에싱 공정후의 포토레지스트 표면에는 경화층이 존재하게 됨으로써 이것이 불가능하게 된다. 따라서, 에싱이 진행됨에 따라 포토레지스트 막 내부의 내압이 상승하면서 내부에 잔존하는 용제에 의하여 포토레지스트 막 표면이 파열하는 현상이 생기는데, 이를 퍼핑 현상이라 한다. 이러한 퍼핑 현상에 의해 비산된 표면 경화층은 잔사가 되어 일반적인 리무버 조성물로는 제거하기가 어렵다. 이렇게 변질된 포토레지스트는 잔사와 파티클로 변해 역시 오염원이 되며, 초고집적회로 제조시에 생산수율을 저하시키는 원인이 된다. 특히 포토레지스트를 제거하기 위해 스트립

공정 전에 에싱 공정을 진행하는 경우 포토레지스트 층의 변질화는 더욱 심화되어 스트립 공정의 진행에서 불량 발생하게 된다.

<13> 상술한 포토레지스트 변질 경화층을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 에싱 공정들이 제안되었으며, 그 중 하나로 통상의 에싱을 행하고 2차 에싱을 재 실시하는 2단계 에싱법이 보고된 바 있다 (Fujimura, 일본출계응용물리학회 예고집 1P-13, p. 574, 1989). 그러나, 이러한 공정들은 공정이 복잡해지고 장비가 대규모화할 수밖에 없으며 생산 수율이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

<14> 이에, 결국 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 이용한 스트립 공정을 사용할 수 밖에 없었으며, 이들 중 근래에 제안된 하이드록실아민, 알칸올 아민, 방식제 및 물로 이루어진 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물이 상대적으로 변질 경화된 포토레지스트 폴리머에 대하여 유효한 제거 성능을 발휘하는 특성 때문에 널리 사용되고 있다. 그러나, 이 조성물의 경우도 금속 배선으로 신규 금속막질이 사용되거나, 층간절연막으로 신규의 절연 물질이 사용되는 256M DRAM급 이상의 반도체 양산 라인에서는 측벽 레지스트 폴리머의 제거가 불완전하여 이를 보완할 수 있는 새로운 포토레지스트 리무버에 대한 개발이 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 전술한 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 배선 형성 공정, 비아홀 패턴 형성 공정 및 기타 패턴 형성 공정에서 건식 식각 또는 에싱 공정에 의하여 변질 경화된 측벽 및 바닥부의 레지스트 폴리머를 단시간 내에 용이하게 제거할 수 있고, 하부의 금속막질 부식을 최소화할 수 있는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <16> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 (a) 황산, (b) 과산화수소 또는 오존, (c) 초산, (d) 암모늄 플로라이드 및 (e) 물을 포함하는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 제공한다.
- <17> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <18> 본 발명에서의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물은 (a) 황산 5~15 중량%, (b) 과산화수소 1~5 중량% 또는 오존 0.0001~0.05 중량%, (c) 초산 0.1~5 중량%, (d) 암모늄 플로라이드 0.0001~0.5 중량% 및 (e) 잔량의 물을 포함한다.
- <19> 상기 조성물에 있어서, 황산은 5~15 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 7~10 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 황산의 함량이 5 중량% 미만이면 포토레지스트 폴리머 제거력이 떨어지고, 15 중량%를 초과하면 금속막질이 부식될 가능성이 있다.
- <20> 상기 조성물에 있어서, 과산화수소는 1~5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 2~4 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 과산화수소의 함량이 1 중량% 미만이면 세정력이 떨어지고, 5 중량%를 초과하면 경제성이 떨어진다. 한편, 강력한 산화제인 오존을 사용하게 되면 적은 농도로 효과적으로 포토레지스트 잔류물을 제거할 수 있다. 오존을 사용하게 될 경우 오존의 함량은 0.0001~0.05 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 0.0002~0.001 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 오존의 함량이 0.0001 중량% 미만이면 세정력이 떨어지고, 0.05 중량%를 초과하면 경제성이 떨어진다. 과산화수소와 오존은 필요에 따라 선택적으로 사용할 수 있다.

- <21> 상기 조성물에 있어서, 초산은 0.1~5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 0.5~2 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 초산의 함량이 0.1 중량% 미만이면 폴리머 제거력이 떨어지고, 5 중량%를 초과하면 금속막질의 부식이 심화되는 문제점이 있다.
- <22> 상기 조성물에 있어서, 암모늄 플로라이드는 0.0001~0.5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 0.01~0.05 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 암모늄 플로라이드의 함량이 0.0001 중량% 미만이면 패턴 형성공정에서 건식 식각, 에칭 공정 등에 의해 변질된 측벽 및 바닥 레지스트 폴리머를 완전히 제거하기 어렵고, 0.5 중량%를 초과하면 비아홀 패턴에서 적층된 막질들 중 FOX (Flowable Oxide)와 같은 HSQ (Hydrogen Silsesquioxane)층 막질에서 침식 현상이 심화되는 문제점이 있다.
- <23> 본 발명의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물에 있어서, 상기 성분들의 나머지 성분으로는 물이 포함되는데, 물은 이온교환수지를 통해 여과한 순수를 사용하는 것이 바람직하고, 비저항이 18 MΩ 이상이 초순수를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- <24> 본 발명에서는 또한, 포토레지스트 폴리머 잔류물을 제거하는데 전술한 본 발명의 세정제 조성물을 이용하는 반도체 소자의 제조방법을 제공한다.
- <25> 이때 상기 공정은 하기와 같은 단계를 포함한다:
- <26> (a) 반도체 기판에 형성된 피식각층 상부에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- <27> (b) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 이용하여 피식각층을 식각하는 단계; 및
- <28> (c) 상기 결과물을 본 발명의 세정제 조성물로 세정하여 잔류하는 포토레지스트 폴리머를 제거하는 단계.

- <29> 상기 공정에서 피식각층은 금속막 또는 절연막이며, 이때 금속막으로는 알루미늄, 알루미늄 합금, 티타늄, 티타늄 나이트라이드, 텅스텐, 이들의 조합 또는 이들의 적층막 등이 사용될 수 있으며, 하부로부터 TiN/Al/Ti의 적층막인 것이 바람직하다. 또한 상기 피식각층이 절연막인 경우, 절연막은 HSQ (Hydrogen Silsesquioxane)인 것이 바람직하고, 일반적으로 절연막 하부에는 금속막이 형성되어 있다.
- <30> 또한, 상기 포토레지스트에 포함된 중합체는 일반적인 포토레지스트이면 무엇이든지 사용 가능하다.
- <31> 한편, 상기 (b) 단계의 식각은 건식 식각 공정이며, 건식 식각 이후 및 (c) 단계 세정 전에 에칭으로 포토레지스트 패턴을 1차로 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- <32> 상기 포토레지스트 패턴은 포토리소그래피 공정에 의해 형성되고, 이때 노광원으로 ArF (193nm), KrF (248nm), F₂ (157nm), EUV (13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔을 사용할 수 있으며, 노광 전 및 노광 후에는 베이킹 공정을 실시한다.
- <33> 또한, 상기 포토레지스트 패턴은 절연막 홀 (hole) 패턴 또는 금속 라인 (Line) /스페이스 (Space) 패턴 모두 가능하다.
- <34> 또한, 본 발명의 공정은 마스크를 이용한 포토레지스트 패턴 형성 공정을 진행하지 않고, 에치백 (etchback) 공정과 같은 건식 식각 공정 또는 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 공정을 수행한 다음, 노출된 포토레지스트 막을 본 발명의 세정제 조성물로 세정하는 방법도 포함할 수 있다.
- <35> 또한, (c) 단계의 세정 공정은 싱글 타입 (Single Type) 또는 배치 타입 (Batch Type) 장비를 이용하여 수행될 수 있으며, 세정 조건은 제거해야 할 레지스트 물질의 상태에 따라 달

라질 수 있으나, 일반적으로 상온~60℃ 사이의 케미컬 (Chemical) 온도에서, 약 10~60초 정도 침지시킴으로써 포토레지스트 폴리머를 완벽하게 제거할 수 있다.

<36> 본 발명의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물은 고집적회로, 초고집적회로 등의 반도체 소자류를 제조하는 공정 중 반도체 소자의 세정공정에 사용되는 건식 식각 공정 및 에칭 공정으로 변질 경화된 측벽 및 바닥부의 레지스트 폴리머를 단시간 내에 용이하게 제거할 수 있으며, 특히 알루미늄, 알루미늄 합금 또는 텅스텐 등이 하부 금속막질로 사용된 경우, 포토레지스트 패턴 측벽에 형성된 레지스트 폴리머를 효과적으로 제거할 수 있다.

<37> 한편, 본 발명의 세정제 조성물은 포토레지스트 폴리머의 제거는 완벽하게 하면서, 256M DRAM급 이상의 초고집적 회로 반도체 양산 라인에 적용되는 신규 하부 금속막질에 대한 부식을 최소화하는 장점이 있다. 또한, 비아홀 패턴 형성 공정에서 적층된 막질들 중 FOX와 같은 HSQ층 막질에 대한 어택 (attack) 현상이 발생하지 않는다는 장점도 가지고 있다.

<38> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 한편, 하기 실시예에서 별도의 언급이 없는 한 백분율 및 혼합비는 중량을 기준으로 한 것이다.

<39> 실시예 1~5 및 비교예 1~3: 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물의 제조

<40> 하기 표 1에 나타난 비율로 각 성분들을 혼합하여 각각 실시예 1~5 및 비교예 1~3의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 제조하였다.

<41> [표 1]

<42>		조성 성분 (중량%)						
		(a) 황산	(b)		(c) 초산	(d) 암모늄 폴 로라이드	불산	(e) 물
			과산화수소	오존				
실시 예	1	5	5	-	2	0.05	-	잔량
	2	10	3	-	2	0.05	-	잔량
	3	10	5	-	0.5	0.05	-	잔량
	4	10	5	-	2	0.025	-	잔량
	5	10	-	0.0005	2	0.05	-	잔량
비교 예	1	10	5	-	3	-	0.05	잔량
	2	10	5	-	3	-	-	잔량
	3	10	5	-	-	0.05	-	잔량

<43> 상기 실시예 및 비교예의 세정제 조성물에 대한 성능 평가는 하기 실험예의 방법에 의하여 수행하였다.

<44> 실험예 1. 폴리머 제거 시험

<45> (1) 시편 A의 제조

<46> 하부에 티타늄 나이트라이드 막, 알루미늄 막 및 티타늄 막이 아래로부터 각각 차례로 100Å, 8000Å 및 400Å 두께로 증착되어 있는 8인치 실리콘 웨이퍼 표면에, 범용적으로 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물 [(주)동진세미켄 제조, 상품명 : DPR-i1000]을 스핀 코팅하여 최종 막 두께가 1.01 μ m가 되도록 도포하였다. 이어서, 핫 플레이트에서 상기 레지스트 막을 110℃에서 90초간 프리베이킹 (pre-bake) 하였다. 계속해서, 상기 레지스트 막 위에 소정 패턴의 마스크를 위치시킨 후 자외선을 조사하고 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 현상액으로 21℃에서 60초간 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성한 다음, 핫 플레이트에서 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 시편을 120℃에서 100초간 하드베이킹 하였다. 상기 시편에 형성된 레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 건식 식각 장치 (어플라이드 머티리얼사, 모델명 : DPS+)에서 Cl₂ / BCl₃ 혼합 가스를 식각 가스로 사용하여 EPD + 45초간 하부의 티타

늄 나이트라이드 막, 알루미늄 막 및 티타늄 막을 식각하였다. 이어 O_2 플라즈마를 이용한 에칭 장치를 사용하여 포토레지스트의 대부분을 제거하여 시편을 완성하였다. 도 1은 이렇게 제조된 시편 A의 단면을 나타낸 단면도인데, 측면에 포토레지스트 폴리머가 존재하는 것을 볼 수 있다.

<47> (2) 레지스트 폴리머 제거 시험

<48> 상기 시편 A를 상온에서 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~3 각각의 레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물에 침지시켰다. 계속하여, 상기 시편을 세정제 조성물로부터 꺼낸 후, 초순수로 수세하고 질소 가스로 건조한 후, 패턴의 측벽 주위와 라인 패턴 표면에 레지스트 폴리머 잔류물이 부착되어 있는지 여부를 주사전자현미경 (SEM, 히타치사 제품, 모델명 : S-5000)으로 검사하여 레지스트 폴리머 제거 성능을 평가하고 그 결과를 하기 표 2, 도 2 및 도 3에 나타내었다.

<49> [표 2]

<50>

		침지 시간		
		15초	30초	60초
실시예	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○
	4	○	○	○
	5	○	○	○
비교예	1	○	○	○
	2	×	×	×
	3	×	×	△

○ : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 완전히 제거된 경우
 △ : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 80% 이상 제거되었으나 미량 남아있는 경우
 × : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 대부분 제거되지 않은 경우

- <51> 상기 표 2의 결과를 보면, 본 발명에 따른 실시예 1~5와 비교예 1의 경우 비교예 2 및 3에 비해 폴리머 제거 성능이 월등히 우수함을 알 수 있었다.
- <52> 한편, 도 2 및 도 3은 각각 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물을 사용하여 포토레지스트 폴리머를 제거한 결과의 SEM 사진이다. 본 발명의 실시예 1의 세정제 조성물을 사용하여 포토레지스트 폴리머가 깨끗하게 제거된 반면 (도 2 참조), 비교예 2의 세정제 조성물을 사용한 경우 포토레지스트 폴리머가 깨끗하게 제거되지 않고 그대로 남아 있었다 (도 3 참조).
- <53> 실험예 2. 금속막질 부식성 시험
- <54> (1) 시편 B의 제조
- <55> 상기 실험예 1의 시편 A와 동일한 제조방법에 의하여 시편 B를 준비하였다.
- <56> (2) 금속막질 부식성 시험
- <57> 상기 시편 B를 상온에서, 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~3 각각의 레지스트 폴리머 제거 세정제 조성물에 침지시켰다. 상기 시편을 세정제 조성물로부터 꺼낸 후, 초순수로 수세하고 질소 가스로 건조한 후 상기 하부 금속막질에 언더컷 (undercut) 현상이 발생했는지 SEM으로 검사하여 부식 정도를 하기 표 3에 나타내었다.

<58> [표 3]

<59>

		침지 시간		
		1분	3분	5분
실시 예	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○
	4	○	○	○
	5	○	○	○
비교 예	1	×	×	×
	2	○	○	○
	3	○	○	○

○ : 하부 금속막질에 언더컷 현상이 없는 경우
 △ : 하부 금속막질에 언더컷 현상이 일부 있는 경우
 × : 하부 금속막질에 언더컷 현상이 심하게 나타난 경우

<60> 상기 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1~5의 경우 침지 시간이 5분 경과되어도 하부 금속막질에 언더컷 현상이 없었지만 비교예 1의 경우 초기 1분만 침지하여도 하부 금속막질에 언더컷 현상이 심하게 나타났다. 비교예 2 및 3의 경우 금속막 부식 시험 결과는 양호하였지만, 상기 표 2에 나타난 바와 같이 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 폴리머 잔류물이 대부분 제거되지 않아 사용이 적합하지 않음을 알 수 있었다.

<61> 한편, 도 4 및 도 5는 각각 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 세정제 조성물을 사용하여 상온에서 금속막 부식성을 시험한 결과를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 실시예 1의 조성물을 이용한 경우 하부 금속막질에 언더컷 현상이 없었지만 (도 4 참조), 비교예 1의 조성물을 이용한 경우는 하부 금속막질에 언더컷 현상이 심하게 나타났다 (도 5 참조).

<62> 실험예 3. 생산라인에의 적용

<63> 상기 실시예 평가를 통해 제조한 세정제 조성물을 이용하여, 실제 반도체 소자 생산라인에 적용하여 평가한 결과를 하기 표 4 (홀 공정) 및 표 5 (라인 공정)에 나타내었다.

<64> [표 4]

<65>	소자/공정명	평가 항목	평가 결과
	64MSD G /공정1 후세정	폴리머 제거능력	완전 제거
		측벽부 막질 (HSQ) 어택	없음
		티타늄 나이트라이드 막질 어택	없음
		Run상 이물검사 (KLA 이물검사)	특이 이물 없음, 플러그 미싱 (Plug Missing) 없음
		PT1(Probe Test)/PCM(Process Control Monitoring Test)	기존 세정액 대비 유의차 없음
		WFBM(Wafer Fail Bit Map) → M2C 관련 페일(Fail) 유무	관련 페일(Fail) 없음
		PKG Test	기존 세정액 대비 유의차 없음
	256M DDR(BC) /공정1 후세정	폴리머 제거능력	완전 제거
		측벽부 막질 (HSQ) 어택	없음
		티타늄 나이트라이드 막질 어택	없음
		Run상 이물검사 (KLA 이물검사)	특이 이물 없음
		PT1(Probe Test)/PCM(Process Control Monitoring Test)	기존 세정액 대비 유의차 없음

<66> . 상기 표 4에 표시된 구체적인 공정은 하기와 같다.

<67> (64MSD G / 공정1 후세정)

<68> (1) 반도체 기판상에 Ti/TiN막을 각각 200Å/800Å 두께로 형성하고, (2) 그상부에 텅스텐(W)을 4000Å 두께로 형성한후, (3) 건식 식각 장비를 이용하여 SF₆ 가스를 이용하여 텅스텐을 에치백 공정으로 건식 식각하고, (4) 그 상부에 Ti/Al-Cu/TiN막을 각각 100Å/8000Å/400Å 두께로 형성하고, (4) 그 상부에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, (5) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 건식 식각 장비에서 메탈 라인을 BC1₃/Cl₂ 가스로 건식 식각하고 연속적으로 O₂/CF₄/H₂O 가스를 이용하여 포토레지스트 막을 제거하고, (6) 본 발명의 세정제를 이용하여 매엽식 습식 세정장치로 400RPM으로 웨이퍼를 회전시키면서 30℃ 온도를 유지하면서 30초간 처리해준 뒤 다시 초순수로 60초간 세정처리 후 2900RPM으로 30초간 스핀 드라이(Spin Dry)로 건조 처리한 결과를 표 4에 나타내었다.



<69> (256M DDR(BC) / 공정1 후세정)

<70> (1) 반도체 기판상에 Ti/TiN막을 각각 200Å/100Å 두께로 형성하고, (2) 그상부에 텅스텐(W)을 4000Å 두께로 형성한 후, (3) 그 상부에 Ti/Al-Cu/Ti/TiN 막을 각각 100Å/4000Å/100Å/750Å 두께로 형성하고, (4) 그 상부에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, (5) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 건식 식각 장비에서 메탈 라인을 BCl_3/Cl_2 가스로 건식 식각하고 연속적으로 $\text{O}_2/\text{CF}_4/\text{H}_2\text{O}$ 가스를 이용하여 포토레지스트 막을 제거하고, (6) 본 발명의 세정제를 이용하여 매엽식 습식 세정장치로 400RPM으로 웨이퍼를 회전시키면서 30℃ 온도를 유지하면서 30초간 처리해준 뒤 다시 초순수로 60초간 세정처리후 2900RPM으로 30초간 스핀 드라이로 건조 처리한 결과를 표 4에 나타내었다.

<71> [표 5]

소자/공정명	평가 항목	평가 결과
256M DDR(BC) /공정2 후세정	부식	부식 발생 없음
	폴리머 제거능력	완전 제거
	측벽부 막질(Al 등의 금속) 어택 및 언더컷	없음
	하부 IMD(Inter Metal Dielectric) 막질 어택	없음
128M DDR(BC) /공정3 후세정	부식	부식 발생 없음
	폴리머 제거능력	완전 제거
	측벽부 막질(Al 등의 금속) 어택 및 언더컷	없음
	하부 IMD(Inter Metal Dielectric) 막질 어택	없음
	Run상 이물검사 (KLA 이물검사)	특이 이물 없음
	PTI(Probe Test)/PCM(Process Control Monitoring Test)	기존 세정액 대비 유의차 없음

<73> 상기 표 5에 표시된 구체적인 공정은 하기와 같다.

<74> (256M DDR(BC)/공정2 후세정)

<75> (1) 반도체 기판상에 Ti/TiN막을 각각 200Å/800Å 두께로 형성하고, (2) 그 상부에 텅스텐(W)을 4000Å 두께로 형성한 후, (3) 건식 식각 장비를 이용하여 SF₆ 가스를 이용하여 텅스텐을 에치백 공정으로 건식 식각하고, (4) 그 상부에 Ti/Al-Cu/TiN막을 각각 100Å/8000Å/400Å 두께로 형성하고, (4) 그 상부에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, (5) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 건식 식각 장비에서 메탈 라인을 BCl₃/Cl₂ 가스로 건식 식각하고 연속적으로 O₂/CF₄/H₂O 가스를 이용하여 포토레지스트 막을 제거하고, (6) 본 발명의 세정제를 이용하여 매엽식 습식 세정장치로 400RPM으로 웨이퍼를 회전시키면서 30℃ 온도를 유지하면서 30초간 처리해준 뒤 다시 초순수로 60초간 세정처리 후 2900RPM으로 30초간 스핀 드라이로 건조 처리한 결과를 표 5에 나타내었다.

<76> (128M DDR(BC)/공정3 후세정)

<77> (1) 반도체 기판상에 Ti/TiN막을 각각 200Å/100Å 두께로 형성하고, (2) 그 상부에 텅스텐(W)을 4000Å 두께로 형성한 후, (3) 그 상부에 Ti/Al-Cu/Ti/TiN 막을 각각 100Å/4000Å/100Å/750Å 두께로 형성하고, (4) 그 상부에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, (5) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 건식 식각 장비에서 메탈 라인을 BCl₃/Cl₂ 가스로 건식 식각하고 연속적으로 O₂/CF₄/H₂O 가스를 이용하여 포토레지스트 막을 제거하고, (6) 본 발명의 세정제를 이용하여 매엽식 습식 세정장치로 400RPM으로 웨이퍼를 회전시키면서 30℃ 온도를 유지하면서 30초간 처리해준 뒤 다시 초순수로 60초간 세정처리 후 2900RPM으로 30초간 스핀 드라이로 건조 처리한 결과를 표 5에 나타내었다.

<78> 상기 표 4 및 표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 세정제 조성물을 실제 생산라인에 적용한 경우 시편으로 실험한 경우와 같이, 포토레지스트 폴리머가 깨끗하게 제거될 뿐만

아니라 세정후 폴리머 남음이나 부식, 측벽 어택 및 언더컷 등과 같은 문제점이 전혀 발견되지 않았음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<79> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물은 패턴 형성공정에서 건식 식각 또는 에칭 공정에 의하여 변질 경화된 측벽 및 바닥부 레지스트 폴리머를 단시간 내에 용이하게 제거할 수 있으며, 포토레지스트 폴리머 제거 공정 중의 하부 금속 배선, 특히 알루미늄 배선의 부식을 최소화할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(a) 황산 5~15 중량%, (b) 과산화수소 1~5 중량% 또는 오존 0.0001~0.05 중량%, (c) 초산 0.1~5 중량%, (d) 암모늄 플로라이드 0.0001~0.5 중량% 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 (a) 황산 7~10 중량%, (b) 과산화수소 2~4 중량% 또는 오존 0.0002~0.001 중량%, (c) 초산 0.5~2 중량%, (d) 암모늄 플로라이드 0.01~0.05 중량% 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 건식 식각용 세정제인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 폴리머 제거용 세정제 조성물.

【도면】

【도 1】



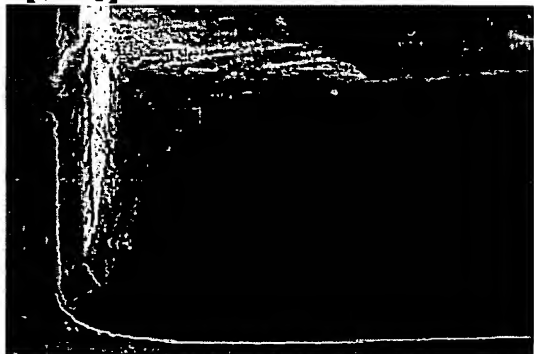
【도 2】



【도 3】



【도 4】



1020030022006

출력 일자: 2003/10/14

【도 5】

